

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-97005

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
B 01 D 13/01識別記号 庁内整理番号  
8014-4D

④公開 昭和61年(1986)5月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 中空糸膜モジュールの製造方法

⑰特 願 昭59-217259

⑱出 願 昭59(1984)10月18日

⑲発明者	武 村 徹	大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
⑲発明者	吉 田 晴彦	大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
⑲発明者	向 井 琢磨	大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
⑲出願人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号	
⑲代理人	弁理士 若林 忠		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

中空糸膜モジュールの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 支持部材と、前記支持部材の内部に固定部材で固着した多数の多孔質中空糸膜とを有する中空糸膜モジュールの製造方法に於いて、固定部材の原料樹脂を支持部材内に配した中空糸膜間に注入し固化させるに先立ち、前記多孔質中空糸膜の固定部材内に固定される部分の少なくとも一部を該中空糸膜の融点-10℃から融点+30℃の範囲内の温度で熱処理することにより、該中空糸膜表面の細孔の少なくとも一部を閉塞させる工程を有することを特徴とする中空糸膜モジュールの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、中空糸膜モジュールの製造方法、より詳しくは中空糸膜モジュールの製造に用いる多孔質中空糸膜の前処理方法に関する。

## 〔従来技術〕

均質膜や多孔質膜からなる中空糸濾過膜は、平膜に比べ膜面積を大きくとることが可能であり、また他の濾過手段に比較すると簡易に取り扱うことができ、かつ優れた濾過性能を有するという特長をもつ。このため、近年、中空糸濾過膜をモジュール化したものを、精密濾過の要請される分野への適用あるいは人工臓器としての適用が検討されつつある。

従来、このような中空糸膜モジュールの製造は、モジュールの支持部材内に配された中空糸膜に対して固定部材の原料となるポリウレタン等の液状樹脂を支持部材内に充填した後、遠心法により液状樹脂をモジュールの支持部材内の所定位置に移動させつつ固化させる方法により製造するのが一般的であった。

中空糸膜として均質膜を使用した中空糸膜モジュールの場合には、中空糸膜と固定部材との接着面は円筒面による面接着であるため、接着面での剥離が生じないように中空糸膜の材質を考慮して固定部材の原料樹脂を選択する必要があった。

一方、中空系膜として多孔質膜を使用した中空系膜モジュールの場合には、固定部材の原料樹脂が多孔質中空系膜の膜壁の細孔内へも侵入して固化するため、中空系膜と固定部材とは物理的に嵌合した状態で固着され、その間で剥離が生じることは殆どなかった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、液状樹脂を用いた遠心法により多孔質中空系膜を濾過膜とする中空系膜モジュールを製造する場合には、次のような問題が生じた。すなわち、固定部材となる液状の原料樹脂として粘度が比較的低いものを使用すると、遠心法により液状樹脂を所定位置に移動させ固化させる場合に、支持部材内の液状樹脂には、通常 $0.01 \sim 0.5 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ 程度の圧力がかかるが、この程度の圧力であっても接着性をよくするために、もとも中空系の材質となじみのよい液状樹脂を選択使用しているため、多孔質中空系膜の膜壁の細孔を通じて液状樹脂が中空系膜の中空部まで侵入してしまうことがあった。この傾向は、細孔の大き

ある。

本発明の他の目的は、中空系膜モジュール内に配設された各多孔質中空系膜の中空部内の液体流動抵抗圧の分布が小さく、目的とする性能を有する中空系膜モジュールを不良品の発生率を低く抑さえつつ製造することのできる方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明の中空系膜モジュールの製造方法は、支持部材と、前記支持部材の内部に固定部材で固着した多数の多孔質中空系膜とを有する中空系膜モジュールの製造方法に於いて、固定部材の原料樹脂を支持部材内に配した中空系膜間に注入し固化させるに先立ち、前記多孔質中空系膜の固定部材内に固定される部分の少なくとも一部を該中空系膜の融点 $-10^\circ\text{C}$ から融点 $+30^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で熱処理することにより、該中空系膜表面の細孔の少なくとも一部を閉塞させる工程を有することを特徴とする。

〔発明を実施するための好適な態様〕

さが大きくなる程顕著になる。このため、中空系膜の中空部内の孔径に部分的に差が生じることにより、各中空系膜の中空部の液体流動抵抗圧に差が生じたり、極端な場合には中空系膜の中空部が閉塞してもはや濾過膜として機能し得なくなることがあった。一方、このような現象の発生を防止するために液状樹脂として粘度の高いものを使用すると、中空系膜の濾過部を構成する膜壁に接触させることなく支持部材内に液状樹脂を注入することが困難となるだけでなく、液状樹脂を中空系膜に対して均一に分布させて注入、固化することも困難になった。このような理由から多孔質中空系膜を濾過膜とする中空系膜モジュールについても所定の性能を有するモジュールを不良品の発生率を低く抑さえつつ製造することは困難であった。

本発明の目的は、固定部材の原料となる液状樹脂が多孔質中空系膜の中空部まで侵入することなく、かつ中空系膜が支持部材内に均一に分布した中空系膜モジュールの製造方法を提供することにある。

第1図は、本発明の方法により製造される中空系膜モジュールの代表的な態様例を示すための模式断面図であり、以下、この図面を参照しつつ本発明の方法につき詳細に説明する。

本発明の方法により製造される中空系膜モジュールは、基本的には、支持部材1と、固定部材2と、多孔質中空系濾過膜3とを有して構成され、所望によりその他種々の部材が付設されたものでもよい。支持部材1は、中空系濾過モジュール全体を支持する機能を果たすものであり、第1図のように円筒状の形状を有する場合が代表的ではあるが、矩形等の断面形状のもや箱状のものであってもさしつかえなく、場合によっては一つの中空系濾過モジュールに対して二つ以上の支持部材1を有するものでもよい。

多孔質中空系濾過膜3は、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂からなるものであり、固定部材2により支持部材1の所定の位置にU字状、直線状等所望の形状に束ねて固定されている。

本発明の中空糸膜モジュールの製造方法に於いては、先ずモジュールを構成する中空糸膜3の端部近傍、すなわち固定部材2によって固定される部分の少なくとも一部に対して、該中空糸膜3の融点 $-10^{\circ}\text{C}$ から融点 $+30^{\circ}\text{C}$ の範囲内の温度で熱処理を実施する。この熱処理の目的は、該中空糸膜3の中空部の内径を殆ど変化させずに中空糸膜3の膜壁の細孔を熱的変形によって閉塞させ、支持部材1内に中空糸膜3を固着する際に、液状の固定部材の原料樹脂が中空糸膜3の膜壁の細孔を介して中空糸膜3の中空部まで侵入するのを防止することにある。したがって、この熱処理による膜壁の細孔の閉塞は必ずしも細孔の全てが閉塞されるまで実施する必要はなく、その一部が少なくとも閉塞され、熱処理前に比較して全体として膜壁の細孔の孔径が小さくなり、液状樹脂が膜壁の細孔から中空部へ侵入し難くすることができればよい。

この中空糸膜の端部近傍の熱処理は、具体的には、例えば熱風による乾熱処理、蒸気による湿熱

処理、熔融金属、熱媒等高温の液体中への浸漬処理等の方法によって実施される。熱処理の条件としては、少なくとも中空糸膜の融点 $-10^{\circ}\text{C}$ 以上の温度下で実施する必要があるが、中空糸膜の中空部の内径を変化させることなく中空糸膜の膜壁の細孔を閉塞させるのに好適な条件は中空糸膜の熱処理方法によっても異り一概には規定できない。例えば熱風によって処理する場合には、この熱処理によって中空糸全体にクリンプ等のような大きな変形が生ずることなく、かつ細孔部分が十分に収縮する温度の直下付近の温度下で熱処理するのがよい。

中空糸膜の端部近傍の熱処理を実施した後の中空糸膜モジュールの製造工程については、従来公知のモジュールの製造工程がそのまま採用できる。すなわち、例えば中空糸膜3を所望の形状に束ねその開口端を閉塞させたり仮り固定した後、この中空糸膜束を支持部材内の所定の位置に配し、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等の液状の固定部材の原料

樹脂を支持部材内、中空糸膜間に注入する。次いでモジュールを構成する各部材を適当な治具等を用いて固定すると同時に液状原料樹脂5が漏洩しないように封止した後遠心法により液状原料樹脂を所定位置に移動させつつ固化させる。

液状原料樹脂が支持部材内でほぼ固化した後、使用した治具をモジュールから取り除き、液状原料樹脂が固化し形成された不要な部分の固定部材を切断除去するとともに、中空糸膜の端部を開口化することにより中空糸膜モジュールが製造される。

#### [発明の効果]

このような本発明の中空糸膜モジュールの製造方法によれば、多孔質中空糸膜を使用するにもかかわらず固定部材の原料樹脂が中空糸膜の中空部まで侵入することがなく、かつ固定部材の原料樹脂として低粘度のものを使用することができるので中空糸膜が支持部材内に均一に分布した中空糸膜モジュールを製造することが可能である。このため、不良品の発生率を低く抑さえつつ多孔質中

空糸膜を内蔵する中空糸膜モジュールを製造することが可能となり、モジュールの適用分野の拡大を図ることが可能となった。

#### [実施例]

以下、本発明の方法につき、実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

ポリエチレン製中空糸膜(EHF-207T、商品名、三菱レイヨン製、エタノールによるバブルポイント  $2.2\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、内径  $270\mu\text{m}$ 、膜厚  $60\mu\text{m}$ )に対し、固定部材内に固定される部分全体に  $130^{\circ}\text{C}$ の熱風を5分間吹き付け熱処理を実施した。

この熱処理を実施した中空糸膜約 10000本を、直径  $6\text{cm}$ φの支持部材内に挿入し、次いでポリウレタン接着剤(N-4403/N-4221)を該支持部材内に注入し、回転半径  $1.2\text{m}$ 、回転速度  $130\text{rpm}$ の条件で遠心法により固化させ、長さ  $6\text{cm}$ の固定部材を有する中空糸モジュールを形成した。

この中空糸モジュールにつき、固定部材部を中空糸に対しほぼ垂直に切断し、中空糸膜の中空部

を顕微鏡により観察したが、中空部への接着剤の侵入は皆無であった。

#### 比較例 1

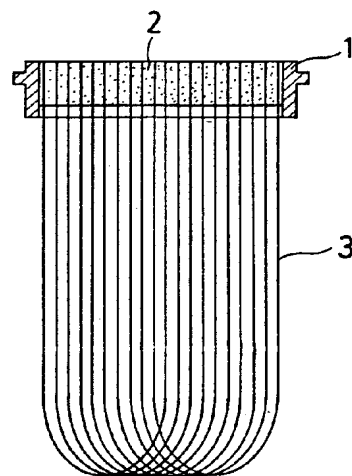
中空糸膜の熱処理を実施しなかったことを除いては実施例 1 と全く同様な条件により同様な中空糸モジュールを作製した。

実施例 1 と同様にして中空糸膜の中空部を顕微鏡により観察したところ、約 3 割程度の中空糸膜において接着剤が中空部へ侵入しているのが認められた。また、そのうちの約半分については、中空部がほぼ閉塞された状態になっていた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の方法により製造される中空糸膜モジュールの代表的な態様例を示すための模式断面図である。

- 1 : 支持部材                      2 : 固定部材  
3 : 中空糸膜



第 1 図

特 許 出 願 人 三菱レイヨン株式会社  
代 理 人 若 林 忠

